

Search statement 1

? jp5054852/pn

** SS 1 : Results 3

Search statement 2

? ..li max 1-3

1/3 (1/1 PAJ) - (C) PAJ / JPO

PN - ---JP5054852--- A 19930305

AP - JP19920026577 19920213

PA - NIKKISO CO LTD

IN - NAKAGAWA KAZUO; others: 02

I - H01J49/38

SI - G01N27/62

TI - FOURIER TRANSFORM MASS SPECTROMETER

AB - PURPOSE: To enable stable high resolution mass spectrometry by detecting the fluctuation of a magnetic field as changes in ion cyclotron resonance frequency, and using this detected value as an error signal to perform error correction at a computer, thus correcting the measured frequency.

- CONSTITUTION: When the molecular peak ions or base peak ions of a component to be measured are selected a predetermined relation is established between their resonance frequency and an applied magnetostatic field and so when an irradiation frequency applied to a transmission electrode is equalized to the resonance frequency ion cyclotron resonance is continued. When the applied magnetostatic field is changed by the drift of a permanent magnet field the resonance frequency is also varied and so the difference between the resonance frequency and the irradiation frequency is detected. This frequency difference is returned as an error signal of field change to a DC power supply 12 and a compensating current is passed from the power supply 12 to a field compensating coil 3c and the coil 3c is so controlled that the applied magnetostatic field is constant. Stable measurement can thus be made possible for a long time regardless of the drift of the permanent magnet field.

GR - E1393

ABV - 017353

ABD - 19930705

Continue on database WPI : Y / N ?

? y

2/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1993-113943 [14]

AP - JP19920026577 19920213; [Previous Publ. JP5054852]

PR - JP19910022289 19910215

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TI - Fourier transformation mass spectrograph - compensates variation of magnetic field of permanent magnet and measures fine mass number to enable stable analysis. NoAbstract

IW - FOURIER TRANSFORM MASS SPECTROSCOPE COMPENSATE VARIATION MAGNETIC

FIELD PERMANENT MAGNET MEASURE FINE MASS NUMBER ENABLE STABILISED

ANALYSE NOABSTRACT

PA - (NIKK-N) NIKKISO CO LTD

PN - JP3333226B2 B2 20021015 DW200275 H01J49/38 016pp

- ---JP5054852--- A 19930305 DW199314 H01J49/38 015pp

ORD - 1993-03-05

IC - G01N27/62 ; H01J49/38

FS - EPI

DC - S03 V05

AB - J05054852

- (Dwg.1/9)

Continue on database EPODOC : Y / N ?

? y

3/3 (1/1 EPODOC) - (C) EPODOC / EPO

PN - ---JP5054852--- A 19930305

PNFP- JP3333226B2 B 20021015

PR - JP19920026577 19920213; JP19910022289 19910215

AP - JP19920026577 19920213

DT - I

FI - G01N27/62&K ; H01J49/38

IC - G01N27/62 ; H01J49/38

IN - NAKAGAWA KAZUO; YAMAZAKI HIROMI; TAKAKUWA YASUSHI

INFP- -

PA - NIKKISO CO LTD

PAFP- -

TI - FOURIER TRANSFORM MASS SPECTROMETER

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-54852

(43) 公開日 平成5年(1993)3月5日

(51) Int.Cl.⁵
H 01 J 49/38
// G 01 N 27/62

識別記号 8832-5E
K 7363-2J

FIG

技術表示簡所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-26577
(22)出願日 平成4年(1992)2月13日
(31)優先権主張番号 特願平3-22289
(32)優先日 平3(1991)2月15日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000226242
日機装株式会社
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(72) 発明者 中川 和雄
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機
装株式会社内

(72) 発明者 山崎 博実
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機
装株式会社内

(72) 発明者 高▲桑▼ 保志
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機
装株式会社内

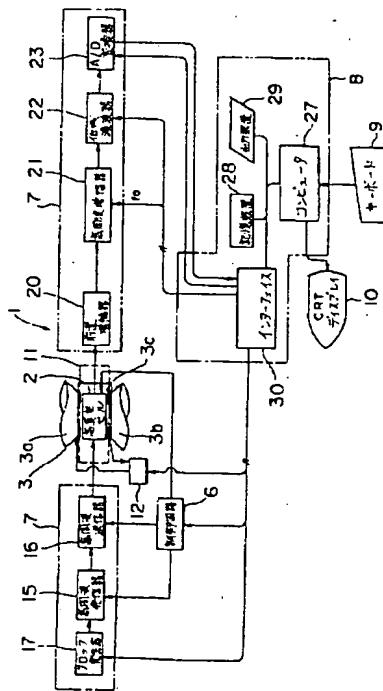
(74) 代理人 弁理士 福村 直樹

(54) 【発明の名称】 フーリエ変換質量分析装置

(57) 【要約】

【目的】既知の物質を含有する気体中のその成分濃度の分析装置として、永久磁石または電磁石の磁場が測定中変動するにもかかわらず、安定した高分解質量分析を可能にしたフーリエ質量変換分析装置を提供すること。

【構成】 磁場の長周期変動を特定成分のイオンサイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、その変化分を磁場変動の誤差信号として磁場電源、あるいは高周波源に帰還し、あるいは帰還することなく、コンピュータで誤差補正を行い測定周波数を校正することにより、長時間安定度を向上したフーリエ質量変換分析装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 静磁場内に置かれた高真空セル内に導入した試料気体をイオン化し、高真空セルに設けられた照射電極対に高周波を印加することにより高周波電場をイオンに印加して、測定対象である特定成分のイオンにイオンサイクロトロン共鳴を誘起させ、前記イオンサイクロトロン共鳴を高周波電気減衰信号として検出し、この高周波電気減衰信号をデジタル信号に変換し、時間領域信号であるデジタル高周波電気減衰信号を周波数領域信号に変換するフーリエ変換質量分析装置において、静磁場としての永久磁石または電磁石と、静磁場の変動を補償する変動磁場補償コイルおよび高安定直流電源からなる磁場発生手段と、磁場の長周期変動を特定成分のイオン・サイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、その変化分を磁場変動の誤差信号として、前記高安定直流電源に帰還する帰還手段とを備え、静磁場／照射周波数比を一定に保持するように磁場を制御することを特徴とするフーリエ変換質量分析装置。

【請求項2】 静磁場内に置かれた高真空セル内に導入した試料気体をイオン化し、高安定高周波源から高真空セルに設けられた照射電極対に高周波を印加することにより高周波電場をイオンに印加して、測定対象である特定成分のイオンにイオンサイクロトロン共鳴を誘起させ、前記イオンサイクロトロン共鳴を高周波電気減衰信号として検出し、この高周波電気減衰信号をデジタル信号に変換し、時間領域信号であるデジタル高周波電気減衰信号を周波数領域信号に変換するフーリエ変換質量分析装置において、静磁場としての永久磁石または電磁石と、磁場の長周期変動を特定成分のイオン・サイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、その変化分を磁場変動の誤差信号として、前記高安定直流電源に帰還する帰還手段とを備え、静磁場／照射周波数比を一定に保持するように照射周波数を制御することを特徴とするフーリエ変換質量分析装置。

【請求項3】 静磁場内に置かれた高真空セル内に導入した試料気体をイオン化し、高真空セルに設けられた照射電極対に高周波を印加することにより高周波電場をイオンに印加して、測定対象である特定成分のイオンにイオンサイクロトロン共鳴を誘起させ、前記イオンサイクロトロン共鳴を高周波電気減衰信号として検出し、この高周波電気減衰信号をデジタル信号に変換し、時間領域信号であるデジタル高周波電気減衰信号を周波数領域信号に変換するフーリエ変換質量分析装置において、静磁場としての永久磁石または電磁石と、磁場の長周期変動を特定成分のイオン・サイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、その変化分より算出された校正係数を用いて、測定された共鳴周波数を校正して出力する校正手段とを備えることを特徴とするフーリエ変換質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、フーリエ変換質量分析装置に関する。より詳しくは、化学プラントにおける反応ガスの分析等の所謂プロセス分析、生体の呼、吸気ガスについての分析による代謝機能や麻酔状態の分析あるいは反応経過を知るいわゆる医療用あるいは医学上の成分分析、またはたとえば半導体や触媒等を加熱することにより脱離する気体成分から、その表面状態あるいは反応経過を知る等、いわゆる脱離気体や発生気体の分析等に好適なフーリエ変換質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 各種の化学プロセスにおいては、たとえばそのプロセスの最適条件を維持するために、あるいはその最適条件を見つけるために、化学プロセスのある工程で採取される試料中の特定成分を分析する必要が多々ある。そのような化学プロセスに関する種々の分析においては、従来、種々の分析計あるいは分析装置が使用されてきている。それらの多くは、アンモニア計、酸素計、炭化水素計等々、対象成分を限定した単能機である。

【0003】 一方、化学プロセスに関する種々の分析としては、測定の本質上、多成分同時分析の可能なこと、リアルタイム分析が可能なことが望まれている。多成分同時分析の前記要請を満たすためには、それら成分の化学的性質の差異に基づく従来の化学分析では、対象が同様な化学的性質を持つ成分に限定され、多成分分析には、本質的な困難が避けられない。

【0004】 したがって、この目的には、いかなる物質にも共通に備わっている物理的性質の差異を分析する物理測定（いわゆる機器分析）が望ましい手段となる。このような機器分析のうち、プロセス分析計として、従来、用いられてきた手段は、ガスクロマトグラフおよび赤外分光計等の分光分析装置がある。しかし、ガスクロマトグラフは、試料成分に特有の保持時間による成分分離を原理としているため、測定周期が、数分～数十分という長時間を要し、上述したリアルタイム測定という条件を満たすことは困難である。

【0005】 また、ガスクロマトグラフでは、対象成分によるカラムの選択、カラムを装填するオーブンの温度条件の指定、キャリアガスたとえばヘリウムガスの流量設定等々、測定条件の設定が煩わしく、豊富な経験と熟練とが要求されるという問題がある。次に、赤外分光計は、非対称分子の赤外線吸収から、その振動エネルギー、回転エネルギーを測定するもので、二原子分子の元素は検出できない。たとえば、窒素、酸素、塩素、水素等のプロセス分析において、測定対象とされる気体成分を測定することができず、多成分測定の条件が満たされない。また、赤外分光計においては、スペクトルの分解能は低く、二酸化硫黄、二酸化炭素、水等には、スペクトル相互間に干渉を生じる等、一般的な成分弁別は困難

である。

【0006】紫外分光その他の分光分析においても、汎用性に同様の問題を残している。質量分析計は、分析管内に導入された気体分子をイオン化し、その質量対電荷比によって、気体成分を弁別することを原理としている。したがって、本質的に検出不能の気体成分はなく、多成分試料の分析には、汎用性の最も高い分析手段ということができる。しかし、整数質量数の等しい気体成分は、それらのイオンが重畳するために、成分弁別は、一般的には困難である。

【0007】このような場合に、従来行われてきた方法は、i) 各成分気体のフラグメントピークを検出し、成分ピーク間に重なりのないピーク（ユニピークと称されている。）を選んで弁別する方法、ii) 混在する成分ピーク群から、多重回帰法により成分弁別を行う方法、iii) ガスクロマトグラフを前置し、混合気体試料を純成分に分離し、その後に質量分析計により同定する方法、iv) 高分解能質量分析計を用い、成分ピークの質量数を1／1000質量単位の精度で測定し、元素組成分析により弁別する方法、等である。

【0008】前記i)の方法は、試料気体の成分組成により、選択するピークが異なる外に、必ずしも適切なピークが得られないという点において一般性に欠ける問題がある。

前記ii)の方法は試料気体成分すべての質量スペクトルが判明しており、パターン係数が正しく得られていることが条件になる。未知成分が含まれている場合には、スペクトル・ピークの信号対雑音比が低い場合では、意外に大きな誤差があらわれるという欠点がある。

【0009】前記iii)の方法は、測定周期が長い等、前述のガスクロマトグラフ同様の問題が生じる。

前記iv)の方法は、いわゆる精密質量数の測定により、対象ピークの元素組成を知り、成分弁別を行うもので、成分種別にかかわらず測定可能であるが、従来は、大型二重収束質量分析計、超電導磁石を備えた大型フーリエ変換質量分析計にのみ可能であるとされていた方法である。しかしながら、これらの大型の装置は、設置条件、測定操作が、プロセス現場に適しないため、プロセス分析計として実用化された例はない。

【0010】医療現場における成分分析、特に麻酔状態の分析に關し、手術室における吸入全身麻酔時に、患者に対する適正換気を判定するためや、空気塞栓やショックの診断をするためには、赤外線吸収による呼気炭素ガス分析装置が、一般に用いられる。この場合には、炭酸ガスと麻酔剤として使用される笑気とは分子量が等しく、赤外線吸収も類似しているので、笑気補正を必要とする問題がある。一部には、単収束方式または四重極方式質量分析計を使用している例もあるが、分解能は低く、前述したところと同様の問題が残されている。

【0011】発生気体分析では、半導体表面にレーザを

照射し、離脱ガスを分析し、 SiN_2^+ 、 SiCO^- 等の分離測定の例もあるが、大型質量分析計が使用されている。これらの気体分析分野における従来技術の課題は、精密質量数測定可能な高分解能を備え、しかも、小型であり、低価格であり、保守や操作の簡易な質量分析計を提供することである。

【0012】前記利用分野においては、いずれも測定対象を常温で気体であるような試料に限定される。このように測定対象の限定された気体分析用フーリエ変換質量分析計は、次のような条件を満たすことで実現される。

i) 常温で気体である物質の分子量は概して低いので、質量分析計の測定質量範囲を2～200amuに定めてもよい。

【0013】ii) したがって、イオン・サイクロトロン共鳴磁場も、高磁場である必要はなく、永久磁石が用いられる。この場合には、超電導マグネットを備えた従来のフーリエ変換質量分析計のように、液体ヘリウム補給の煩わしさはなく、運転、保守ははるかに容易、簡易となり、装置もまた、小型、簡潔、低価格にまとめられる。

【0014】iii) 共鳴周波数は、6,000ガウスの磁場を有する永久磁石を採用する場合、水素イオンで約4.8MHz、メタンや炭酸ガスに対し、約600KHz～220KHzである。したがって、AD変換器、メモリ等も、通常の市販モジュールで充分に対応することができる。しかし、永久磁石は温度係数が大きく、これによる磁場ドリフトのため、スペクトルの安定度は超電導マグネットを使用した従来フーリエ変換質量分析装置に比し、低下することは避けられない。

【0015】そこで、この発明の目的は、前記利用分野において、充分な安定度が得られ、特に磁場ドリフトを自動的に補償して、高分解能質量分析を行うことができるフーリエ変換質量分析装置を提供することにある。この発明の他の目的は、磁場ドリフトに前記自動補償を施すことなく、磁場ドリフトに応じて、測定された共鳴周波数を校正してこれを出力し、高分解能質量分析を行うことができるフーリエ変換質量分析装置を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための第一の手段の発明は、静磁場内に置かれた高真空セル内に導入した試料気体をイオン化し、高真空セルに設けられた照射電極対に高安定高周波源より高周波を印加することによりイオンを励起して、測定対象である特定成分のイオンにイオンサイクロトロン共鳴を誘起させ、前記イオンサイクロトロン共鳴を高周波電気減衰信号として検出し、この高周波電気減衰信号をデジタル信号に変換し、時間領域信号であるデジタル高周波電気減衰信号を周波数領域信号に変換するフーリエ変換質量分析装置において、静磁場としての永久磁石または電磁石と、補

債磁場を形成する磁場補償コイルおよび高安定直流電源からなる磁場発生手段と、磁場の長周期変動を特定成分のイオン・サイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、その変化分を磁場変動の誤差信号として、前記高安定直流電源に帰還する帰還手段とを備え、静磁場／照射周波数比を一定に保持するように磁場を制御することを特徴とするフーリエ変換質量分析装置である。

【0017】前記課題を解決するための第二の手段の発明は、静磁場内に置かれた高真空セル内に導入した試料気体をイオン化し、高真空セルに設けられた照射電極対に高安定高周波源より高周波を印加することによりイオン励起して、測定対象である特定成分のイオンにイオンサイクロトロン共鳴を誘起させ、前記イオンサイクロトロン共鳴を高周波電気減衰信号として検出し、この高周波電気減衰信号をデジタル信号に変換し、時間領域信号であるデジタル高周波電気減衰信号を周波数領域信号に変換するフーリエ変換質量分析装置において、静磁場としての永久磁石または電磁石と、磁場の長周期変動を特定成分のイオン・サイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、その変化分を磁場変動の誤差信号として、前記高安定高周波源に帰還する帰還手段とを備え、静磁場／照射周波数比を一定に保持するように照射周波数を制御することを特徴とするフーリエ変換質量分析装置である。

【0018】前記課題を解決するための第三の手段の発明は、静磁場内に置かれた高真空セル内に導入した試料気体をイオン化し、高真空セルに設けられた照射電極対に高安定高周波源より高周波を印加することによりイオンを励起して、測定対象である特定成分のイオンにイオンサイクロトロン共鳴を誘起させ、前記イオンサイクロトロン共鳴を高周波電気減衰信号として検出し、この高周波電気減衰信号をデジタル信号に変換し、時間領域信号であるデジタル高周波電気減衰信号を周波数領域信号に変換するフーリエ変換質量分析装置において、静磁場としての永久磁石または電磁石と、磁場の長周期変動を特定成分のイオン・サイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、その変化分より算出された校正係数を用い、測定された共鳴周波数を校正しこれを出力する校正手段とを備えることを特徴とするフーリエ変換質量分析装置である。

【0019】

【作用】この発明のフーリエ変換質量分析装置においては、試料気体中の特定成分のイオンサイクロトロン共鳴周波数の変化を検出し磁場ドリフト等の補償または共鳴周波数の変化の校正を行うが、特定成分は、高真空排気後の残留大気成分、たとえば窒素でもよい。以下これを

その共鳴周波数を基準周波数と呼ぶこ

ーリエ変換質量分析装置一般について
トロウ、マーシャル等の業績がある（フ

ーリエ変換式イオンサイクロトロン共鳴質量分析の方法および装置；特公昭59-4829号参照）。

しかし、彼らの装置は、未知試料の分析、同定を目的とし、試料イオンのすべてを励起させ、検出するため、分析セルには広帯域励起磁場を加えること、および受信系が広帯域特性であることを特長としている。

【0021】しかし、この発明が目的とする各種の前記成分分析においては、未知試料の同定は含まないために、試料気体のイオンすべてを励起する必要はない。したがって、分析対象とする特定成分に基づくイオンのサイクロトロン共鳴周波数に近い固定周波数の高周波電場を高真空セル中の一对の送信電極間に加える。高真空セルにより検出される高周波信号電圧を増幅する受信系もすべての気体成分を対象とする必要はなく、試料気体の特定イオンに対応する共鳴信号に応答する狭帯域増幅器を用いることができる。

【0022】その結果、

- ・測定対象外であるイオンの共鳴信号は、増幅系に入らないので、高周波増幅器およびA/D変換器のダイナミック・レンジの制限が緩和される。
- ・不用帯域の雑音が除かれるので、信号対雑音比（S/N）が向上する。等の特長が得られる。

【0023】測定は、たとえば次の手順で行われる。すなわち、測定対象である試料気体は、静磁場内におかれると共に高真空に減圧された高真空セル内に導入され、電子衝撃法等によりイオン化する。その後、高周波送信手段によって、高真空セル内に設けられた照射電極対に印加された高周波電圧により、イオンに高周波電場が照射され、測定対象イオンには、イオンサイクロトロン共鳴が誘起される。

【0024】イオンサイクロトロン共鳴は、受信電極に誘起する高周波電気減衰信号として検出される。この高周波電気減衰信号を増幅し、高速A/D変換器によりデジタル信号に変換する。また、この高周波電気減衰信号は時間領域信号として記憶される。時間領域信号は、測定周期の後、フーリエ変換の手法により周波数領域信号に変換される。この周波数領域信号は質量スペクトルに相当するが、この周波数と質量数との間には後述の式（2）の関係があるので、単位の変換は容易に行うことができ、通常の質量スペクトルが得られる。

【0025】このように、この発明においては、測定しようとする特定対象イオンのイオンサイクロトロン共鳴周波数に近似する照射周波数を照射電極対に印加するので、検出された高周波減衰信号をデジタル変換する際の限られたダイナミックレンジの範囲内で、特定対象イオンを測定可能な程度に十分に大きく励起することができるようになる。そして、このフーリエ変換質量分析装置においては、試料気体を連続的にあるいは定期的に高真空セルに供給することにより、試料気体中の特定対象イオンの検出を継続的に行うことができる。

【0026】ところで、フーリエ変換質量分析装置において、静磁場として永久磁石や電磁石を使用した場合、長時間にわたってそのようなフーリエ変換質量分析装置を稼働させていると、温度変化等により静磁場が徐々に変化することは、避けられないことである。長期間にわたる分析においては、静磁場等の変化が実質的に 10^{-3} 以上にもなるとイオンに対する照射効率が低下し、特定対象イオンの正確な検出が困難になる。

【0027】そこで、この発明においては、静磁場の経時的ドリフトにより生じる静磁場／高周波数比の変化を本発明の第一および第二の手段により補償し、または本発明の第三の手段によりイオンサイクロトロン周波数を校正する等、本発明の第1～3のいずれによっても、正確な質量分析が可能になる。

【0028】さらに詳述すると、本願第一の手段においては、静磁場の変化を前記基準成分のイオンサイクロトロン周波数、すなわち基準周波数の変化として検出し、この変化分を磁場変動の誤差信号として高安定直流電源に帰還する。高安定直流電源は、帰還された誤差信号に基づいて、前記静磁場の変化を消去するように前記磁場補償コイルに流す電流を制御、静磁場を安定化する。すなわち、第一の手段は基準成分に対する照射周波数として高安定発信器を用い、その周波数を制御の標準として静磁場を安定化する手段である。

【0029】また、本願第2の手段においては、静磁場の変化を前記基準成分のイオンサイクロトロン共鳴周波数、すなわち基準周波数の変化として検出し、これを磁場変動の誤差信号として高安定高周波源に帰還する。高安定高周波源は、帰還された誤差信号に基づいて、静磁場／照射周波数比が一定に保持されるように、高安定高周波源の出力すなわち照射周波数を制御する。換言すれば、第二の手段は、静磁場が制御の標準となり、高安定高周波源の出力周波数をこれに追随変化させ、静磁場／照射周波数比を一定に保持する手段である。

【0030】また、本願第3の手段においては、測定にあたり、基準成分の共鳴周波数すなわち基準周波数を測定、記憶しておく。静磁場の変化にともないイオンサイクロトロン共鳴周波数が変化すれば、記憶された基準周波数に基づき測定されたイオンサイクロトロン共鳴周波数の校正係数を算出する。そして、この校正係数を用いて前記イオンサイクロトロン共鳴の測定周波数を校正する。この第3の手段においては、静磁場のドリフトを特に制御するものではなく、静磁場のドリフトと静磁場／照射周波数比の変動との関係から実測されたイオンサイクロトロン共鳴周波数を基準として、測定された共鳴周波数を校正するものである。

【0031】このように、この発明においては、静磁場の経時的变化があったとしても、その経時的变化をイオンサイクロトロン共鳴周波数の変化として検出し、そのイオンサイクロトロン共鳴周波数の変化に応じて、ある

いは照射周波数または静磁場を制御することにより、磁場の経時変化を補償し、あるいは周波数測定値を校正し、フーリエ変換質量分析装置を設置する部屋や装置をとりまく周囲温度の変化に対しても高精度の測定を可能にする。

【0032】

【実施例】以下に、この発明の実施例を詳細に説明する。図1は、本願第1の手段の一実施例を示す全体回路ブロック図である。図1に示すように、フーリエ変換質量分析装置1は、高真空セル2と、永久磁石3と磁場補償コイル3cと磁場補償コイルに補償電流を供給する直流電源12とからなる磁場発生手段(図5をも参照のこと)と、高周波送信手段4と、コンピュータ27の指令を受けてイオンサイクロトロン共鳴に関する高周波パルス系列の制御および試料気体のイオン化のための電子流制御を行なう制御回路6と、共鳴信号検出手段7と、演算制御手段8と、キーボード9およびCRTディスプレイ10とを有している。

【0033】前記高真空セル2は、超真空チャンバ11により保護され、かつ、恒温槽(図示せず。)内に収容されている。前記高真空セル2は、永久磁石3の磁場方向に直交する一対の電極と、磁場に平行しかつ互いに直交する一対の照射電極と、一対の受信電極とからなるキューピック・セルを用いることができる。このようなキューピック・セルとしては、M.B.Comisarow;"Cubic Trapped IonCell for Ion Cyclotron Resonance" Int.J. Mass Spect. Ion Phys., 37, (1981)p.251～257等に記載の通常のセルを使用することができる。

【0034】このキューピックセルにおいては、図2に示すように、前記磁場方向に直交するように配置された一対の電極P, P'は、高真空セル2内のイオンの磁軸方向のドリフトを防止するため、わずかの正電位たとえば0.1～2Vの正電位が与えられるようになっている。照射電極T, T'は、磁場方向に沿うように相対向して前記一対の電極P, P'間に配置され、キューピック・セル内で発生したイオンにサイクロトロン共鳴を励起させる高周波信号が短時間たとえば0.1～10msの期間与えられるようになっている。受信電極R, R'は、磁場方向に沿うように相対向し、かつ前記の電極P, P'と照射電極T, T'とに直交するように配置され、共鳴により誘起する高周波信号電圧を受信するようになっている。なお、図2において、2aはグリッドであり、2bはフィラメントである。

【0035】前記恒温槽は、周囲温度の変化に対し、前記磁場発生手段の温度変化をほぼ1℃以内に保つように動作することにより、磁場補償範囲を限定し、補償電流の変化を適切な範囲に保つ付加装置である。

【0036】前記永久磁石3は、高真空セル2を挟んで相対向して配置された一対の磁極片3a, 3bを具備している。

【0037】この永久磁石3を使用することはこの発明の一つの特長である。超電導マグネットを使用の場合は、その磁場安定度は極めて高く、得られる質量・スペクトルは、温度変化も経年変化も受けることはない。しかし、永久磁石や電磁石の場合は、磁場は、周囲温度に影響されて変化し、その温度係数は、電磁石では、約 $-2 \times 10^{-4}/\text{°C}$ 、稀土類磁石では約 $-5 \times 10^{-4} \sim -6 \times 10^{-3}/\text{°C}$ である。したがって、 $10^4 \sim 10^5$ の分解能を保証するには、温度等による磁場変動を補償することが必要となる。

【0038】そこで、この実施例のように永久磁石3を使用する場合には、温度係数補償の手段として、まず整磁鋼による補償が好適に採用される。この補償は、温度係数を数倍度向上させることができる。たとえば、ネオジウム、鉄、硼素系ボンド磁石(Nd₂Fe₁₄B)では、現在のところ、温度係数は $1 \times 10^{-3}/\text{°C}$ にとどまっている。

【0039】フーリエ変換質量分析計1の備える高分解能特性に基づき、 $1/1000$ 質量単位の精密測定、いわゆるミリマス測定により、試料気体の元素構成分析を行うには、安定度をさらに一桁以上向上することが必要である。前記高周波送信手段4は、高周波発信器4aと高周波送信器4bとを有する。高周波発信器4aは、図3に示すように補償用高周波源4cと測定用高周波源4dと周波数合成器4eとを備えている。

【0040】補償用高周波源4cは基準成分のイオンのサイクロトロン共鳴周波数を供給する。高周波発信器4aの周波数は、分析対象成分の共鳴周波数に等しく選ばれる。高周波送信機4bは周波数合成器4eの出力を受け、且つ制御回路6を経由するコンピュータの指令により、その出力をパルス変調し、高真空セル2の送信電極T, T'を励振するに充分な電力の2相高周波パルスを供給する。

【0041】制御回路6は、フーリエ変換手法に定められたイオン化、高周波照射、測定、残留イオンの消去等の諸動作が定められた順序にしたがい作動するよう、コンピュータ管理の下に高周波送信手段4、エミッションコントローラ6に指令する。動作順序の一例を高真空セルの各電極の制御電圧およびその時間変化と共に図4に示す。

【0042】図4は分析周期における分析セル各電極の印加電圧、誘起信号の典型的な関係の一例を示している。

(a) まず、フィラメント電位が $-20 \sim -70$ (V)にスイッチングされ、セル内に照射された電子ビームにより、試料ガス分子は、イオン化される。

(b) 電子ビーム照射後、あらかじめ定められた時間を経て、高周波送信器の出力ゲートが開き、

(c) 高周波発信器から高周波パルスである照射周波数が高真空セルの送信電極に印加される。

【0043】(d) 照射周波数によって励起されたイオンは、イオンサイクロトロン共鳴を誘起する。イオンが励起された後、出力ゲートは閉じられる。

(e) こうして、受信電極にはイオンサイクロトロン共鳴の信号が誘起される。

(f) 共鳴信号測定の後、次の測定周期の直前に磁軸に直交するようおかれたトラップ電極対には、それぞれ正負の電位が与えられ、セル内に残留するイオンは消去される。

10 【0044】制御回路6は、プログラマブルシーケンサ5の指令を受けて、高周波パルス印加に先行し、分析セル内に導入された試料分子に電子ビームを照射し、イオン化する機能、高周波パルス印加時および共鳴信号測定期間中、電子ビーム照射を遮断する機能、および測定終了時に残余のイオンを消去する機能等を実行する分析セル内の各電極電圧、熱電子放射用フィラメントのボテンシャルを制御する回路である。

【0045】前記検出手段7は、前置増幅器20と、高周波増幅器21と、低域濾波器22と、高速処理を行うA/D変換器23とを具備している。前記前置増幅器20は、図3に示すように補償信号増幅器24と、測定信号増幅器25と、周波数合成器26とを具備し、高真空セル2における受信電極R, R'で誘導されるイオンサイクロトロン共鳴周波数を個々に狭帯域増幅した後、合成して、高周波増幅器21に出力するようになっている。

【0046】前記高周波増幅器21は、周波数混合器を含んでいる(図示せず)。すなわち狭帯域増幅されたイオンサイクロトロン共鳴周波数と演算制御手段8から別途に入力する周波数f₀の参照信号との混合処理を行い、共鳴高周波信号を信号周波数とf₀との差周波数の低周波信号に変換し、その低周波信号を低域濾波器22に送出するようになっている。

【0047】この周波数変換は、通信機器におけるいわゆるヘテロダイン検波と同じ手法で、信号波の増幅情報を保持し、周波数のみ参照周波数との差周波数に変換する。前記参照周波数f₀はイオンサイクロトロン共鳴周波数よりも高く設定するのが好ましい。低域濾波器22は、A/D変換器23におけるA/D変換時の折返し信号を除くもので、その遮断周波数は、予めA/D変換器23のクロック周波数の1/2以内に設定される。

【0048】A/D変換器23は、不要周波数帯域が除去されると共にA/D変換可能な程度の信号レベルにまで増幅された共鳴信号を、デジタル信号に変換し、演算制御手段8に出力するようになっている。前記演算制御手段8は、全体の制御を行うコンピュータ27と、記憶装置28と、出力装置29と、前記A/D変換器23を制御するとともにこのA/D変換器23の出力を高速で取り込み、且つ前記制御回路6および直流電流12に対し、コンピュータ27からの制御信号を伝送するインタ

11

インターフェイス30とを具備している。

【0049】こうして、不用周波数帯を除去し、A/D変換器23に適する信号レベルにまで増幅された共鳴信号は、A/D変換器23により、デジタル信号に変換され、インターフェイス30を経て、コンピュータ27に転送され、時間領域データとして記憶装置28に格納される。測定後、時間領域データは、コンピュータ27による高速フーリエ変換処理を受けて、周波数領域のデータ、すなわち通常の質量スペクトルに変換される。

【0050】当然のことながら、これらの測定制御動作は、すべてインターフェイス30を経由するコンピュータ27からの制御信号により、自動的に実行される。まず、測定対象成分につき、分子ピークイオン、またはベースピークイオンを選ぶ。その共鳴各周波数を ω_0 、印加静磁場をBとすれば、その間には、式(2)である $\omega_0 = B e / m$ の関係がある。ただし、mは対象イオンの質量数、eは電荷である。

【0051】したがって、送信電極に印加する照射周波数を ω_0 にほぼ等しくすれば、イオンサイクロトロン共鳴は継続して観測される。しかし静磁場がドリフトし、Bが変化すれば、式(2)の関係は崩れスペクトル測定は困難となる。第一の手段では、磁場補償コイル3cに直流電源12から補償電流を流し、補償磁場 ΔB を、永久磁石による磁場B₀に加え、式(3)である $B = B_0 + \Delta B$ に設定されている。

【0052】いま、永久磁石磁場B₀のドリフトにより、Bが変化すれば、共鳴周波数 ω_0 もまた変化するので、照射周波数との差が検知される。第一の手段ではこの周波数差を磁場変化の誤差信号として、直流電源12に帰還、Bが一定に保たれるように ΔB を制御する。これにより、永久磁石磁場B₀のドリフトにかかわらず、長時間にわたる安定な測定が可能となる。

【0053】次に第二の手段について説明する。図6は本手段の一実施例を示すブロック図である。第二の手段においては、誤差電圧は磁場ではなくて、周波数に対して帰還されるので、コンピュータの制御命令は高周波発信器4aに与えられる。高周波発信器4aはコンピュータの指令により発信周波数、出力電圧および位相を変更できるいわゆるプログラマブル機能を備える発信器である。具体的には、周波数シンセサイザ、ファンクション・ジェネレータ、電圧周波数変換器等が使用される。

【0054】測定開始時、式(2)で表されていた基準周波数 ω_0 が磁場BがB'Nに変化したため、 ω_0 になつたとすれば、磁場の変化率kは式(4)として $k = B' / B$ で与えられる。したがって、補償用高周波源4c(図3)の出力周波数を $k \omega_0$ になるように制御すれば、基準成分の共鳴条件は保持される。同様に測定用高周波源4dの周波数もk倍に制御する。

【0055】測定当初にあたり、基準成分の共鳴周波数 ω_0 を基準値として記憶しておく。また測定周波数 ω_1

10

20

30

40

50

12

をも同様に記憶しておく。以後連続的または定時間間隔で測定される共鳴周波数 ω_1 により変化率 $k = \omega_1 / \omega_0$ を求める。補償用高周波源、測定用高周波源それぞれの周波数 ω_0 、 ω_1 にたいして、 $k \omega_0$ 、 $k \omega_1$ になるよう制御する。これにより、静磁場Bの変動にもかかわらず、長時間にわたり、安定な測定を行うことができる。

【0056】さらに第三の手段について説明する。図7は本手段の一実施例を示すブロック図である。第三の手段においては、誤差電圧は磁場にも、周波数にも帰還されていないので、コンピュータの制御命令は、直流電源にも、高周波発信器4aにも与えられていない。また、高周波発信器は4aは、測定用高周波源4dの他に、補償用高周波源4cの出力をも送出する(図3参照)。その周波数は、測定対象成分、基準成分それぞれのピークの共鳴周波数に等しくしておく。たとえば、窒素の場合、この周波数は、0.6テスラの磁場で、約345KHzとなる。

【0057】測定用高周波源4c、4dからの出力は、合成され、高周波送信器4bにおいて、パルス変調、電力増幅を受け、高真空セル2の送信電極T、T'に印加される。受信電極R、R'に誘起する補償信号、測定信号は、各々前置増幅器20内で、狭帯域増幅を経て、合成され、高周波増幅器21に転送される。両信号は、高周波増幅器21内に含まれる周波数合成器26で、高安定度の参照信号との差周波数をもった低周波信号に変換される。

【0058】この周波数変換は、通信機器におけるいわゆるヘテロダイイン検波と同様の手法で、信号波の増幅情報を保持したまま、周波数のみを参照信号周波数との差周波数に変換する。前記参照周波数 f_0 は通常信号周波数よりも高く設定される。この周波数関係を図8に示す。図8における(a)では、基準成分イオン1の共鳴周波数を f_{r1} 、測定成分イオン2の共鳴周波数を f_{r2} 、参照信号の周波数を f_0 として表示している。

【0059】共鳴角周波数 ω_0 は、第一の手段と同様に式(2)である $\omega_0 = e B / m$ によって与えられる。

【0060】すなわち、共鳴周波数は静磁場に比例し、質量数に反比例する。基準成分N₁に対し、測定成分をたとえばO₂とすれば、それぞれの共鳴周波数 f_{r1} 、 f_{r2} の関係は、図8における(a)のように表すことができる。なお、共鳴周波数 f_{r1} は f_{r2} よりも幾分高い値に選ばれている。周波数合成器26を経て、参照信号の周波数との差周波数となった信号は、図8における(a)の下段に示すように、 f_0 が周波数の基点となり、参照周波数 f_0 と共鳴周波数 f_{r1} との差周波数 f_{a1} 、参照周波数 f_0 と共鳴周波数 f_{r2} との差周波数 f_{a2} は低周波数となる。ここでは、 $f_{a1} < f_{a2}$ であってイオンの質量数の順に表示される。

【0061】いま、周囲温度の変化等により、静磁場B

がドリフトし、 $k B$ になったとすれば、 f_{r1} 、 f_{r2} はそれぞれ $k f_{r1}$ 、 $k f_{r2}$ となる。ここで係数 k は、磁石の温度係数の程度で、 $k < 10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度には、従来技術により製作することが可能である。この状態を図8における(b)に示す。

【0062】基準信号周波数と測定信号周波数とが共にドリフトし、そのために両周波数の間隔もまた変化している。測定開始にあたり、 f_{r1} を測定し、コンピュータに記憶させておけば、その後の静磁場のドリフト率 k は、その時点での基準成分の共鳴周波数 f_{r1}' を測定し、 $k = f_{r1} / f_{r1}'$ (式(5))により、容易に知ることができる。このとき、スペクトルとしては f_{a1}' にドリフトして表示される。

【0063】したがって、スペクトルとして表示されるべき周波数 f_{a1} は、式(6)である $f_{a1} = \{f_0 - (f_0 - f_{a1}')\} / k$ により、ドリフト補償された共鳴周波数を得ることができる。同様に、測定成分の共鳴は $k f_{r2}$ とドリフトしているが、 f_0 と混合され、その周波数は、 $f_{a2}' = f_0 - k f_{r2}$ に変換されている。したがって、式(7)として $f_{a2} = f_0 - (f_0 - f_{a2}') - (f_0 - f_{a1}) / (f_0 - f_{a1}')$ を用い、ドリフト補償された共鳴周波数が得られる。

【0064】上述したように本実施例によれば、超電導マグネットに比較し、安定度の劣る永久磁石3をもちいたフーリエ変換質量分析装置1でも、実用分析に充分な安定度で、試料気体中の分析対象成分も濃度変化を知ることができる。なお、コンピュータ27は転送されたA/D変換後の共鳴信号に対し、フーリエ変換を実行し、基準成分イオンも共鳴周波数を算出し、記憶装置28に記憶する。

【0065】この第三の発明の上記実施例における補償値の計算手順を図9に示す。本発明は、上述した実施例に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で、種々の変形が可能である。たとえば、分析対象成分が複数の場合は、それぞれに対応する測定用高周波源、狭帯域測定信号增幅器を加えればよい。これは、プラグイン・ユニット型式等で容易に実施することができる。

【0066】たとえば、また対象成分それぞれに対する高周波源ユニットをプラグインする代わりに、單一周波数シンセサイザを備え、イオン励起期間の間に、順次照射周波数を切り替えてよい。この場合、各イオンに対する照射時間は、測定成分数だけ短縮されるが、高周波出力をそれに対応して増大すれば、同等の照射効率を得ることができる。

【0067】あるいはまた、市販の任意波形発生装置のような装置を利用し、必要とする数の周波数の波形の合成波形をあらかじめ、記憶装置に格納しておき、適切な周期でこれを読み出して高周波送信器に伝送することもできる。また本明細書では、静磁場の手段として主に永久磁石として説明したが、電磁石を用いても同様の効果

を期待できることは言うまでもない。特に電磁石の場合は励磁電源が備えられているので、第一の手段において、磁場補償用直流電源12を用いることなく、前記誤差信号を直接励磁電源に負帰還し、静磁場を安定化することができる。

【0068】

【発明の効果】以上に詳述した本発明の作用により、フーリエ変換質量分析計に使用した永久磁石の磁場変動を補償し、精密質量数の測定により、整数質量数の等しい試料成分間の分離測定が可能となる。これにより、次の効果が得られる。

(1) プロセス分析において、混合気体試料の成分分離が、事実上、実時間で可能になる。

【0069】これにより、従来、プロセス・ガスクロマトグラフに頼り、長時間を必要とした成分分離をリアルタイムで実行することができる。また、多種の単能測定器を組合合わせて使用していた方法のように、対象成分に制限を受けることなく、プラントより導入されたどのような気体成分でも分析対象とすることができる。

【0070】本装置によって、多成分のリアルタイム測定というプロセス分析に本質的な要請に応じるほとんど唯一の分析法を提供することができる。

【0071】(2) 呼気分析において、従来分離できなかった窒素と一酸化炭素、亜酸化窒素と二酸化炭素等、生体の呼・吸気の重要な成分の分離測定がリアルタイムで実行することができる。特に亜酸化窒素と二酸化炭素との分離が可能になることは全身吸入麻酔時のモニタとして、適正換気の判定、空気塞栓、ショックの診断等をリアルタイムで行えることになる。

【0072】(3) 発生ガス分析においても、従来大型質量分析装置に依存していたところの、イオンを構成する元素分析が、小型装置で、しかも短時間で可能となる。

(4) 窒素酸化物のように短寿命の成分を発生時点で分析できる等である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の第1の手段の一実施例装置を示すブロック図である。

【図2】図2は同装置の高真空セルを示す説明図である。

【図3】図3は同装置の高周波源および検出手段のを示すブロック図である。

【図4】図4は高真空セルの各電極電位の変化を示すタイミングチャートである。

【図5】図5は本発明の第一の手段の一実施例装置の要部を示すブロック図である。

【図6】図6は本発明の第2の手段の一実施例装置の要部を示すブロック図である。

【図7】図7は本発明の第3の手段の一実施例装置を示すブロック図である。

15

【図8】図8は各イオンの共鳴周波数間の関係と磁場ドリフトによる周波数変化を示す説明図である。

【図9】図9は本発明の第三の手段の一実施例における補償値の計算手順を示すプログラムの流れ図である。

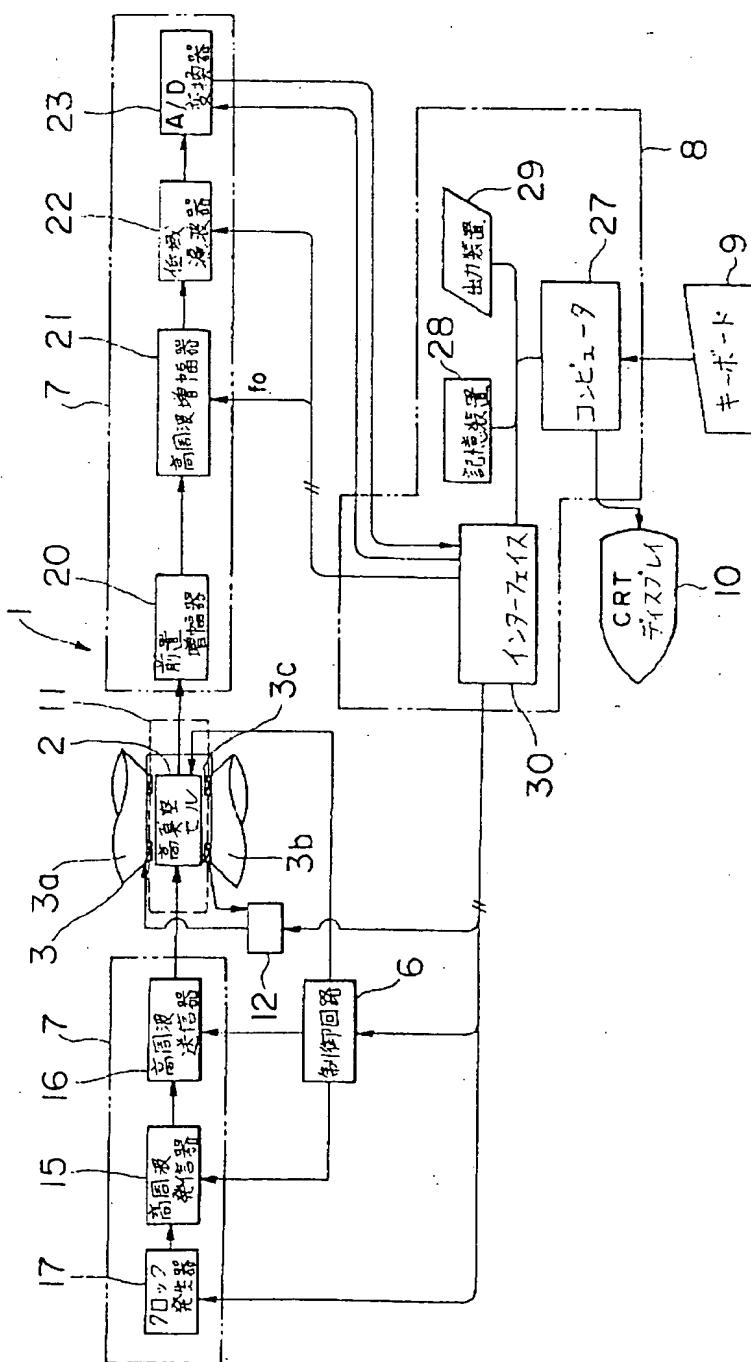
【符号の説明】

1 フーリエ変換質量分析装置

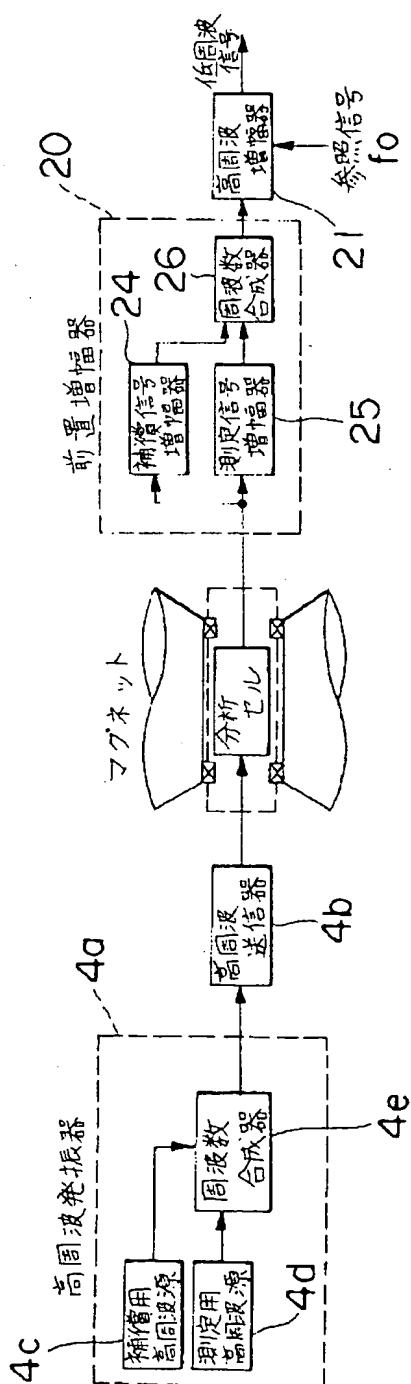
2	高真空セル
3	永久磁石
4	高周波源
7	検出手段
8	演算制御手段

16

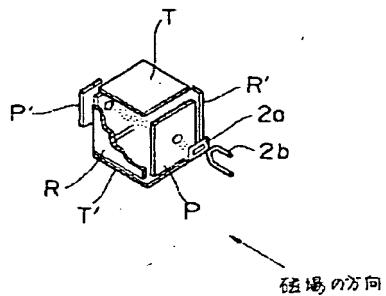
〔图1〕



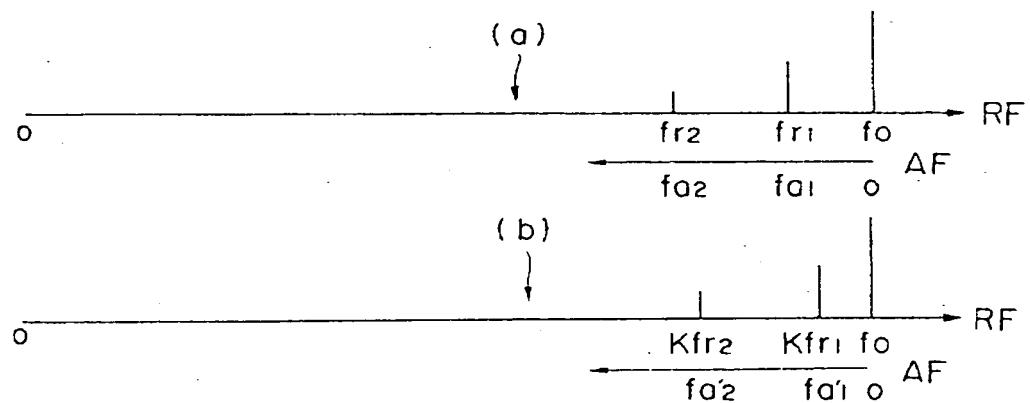
(图3)



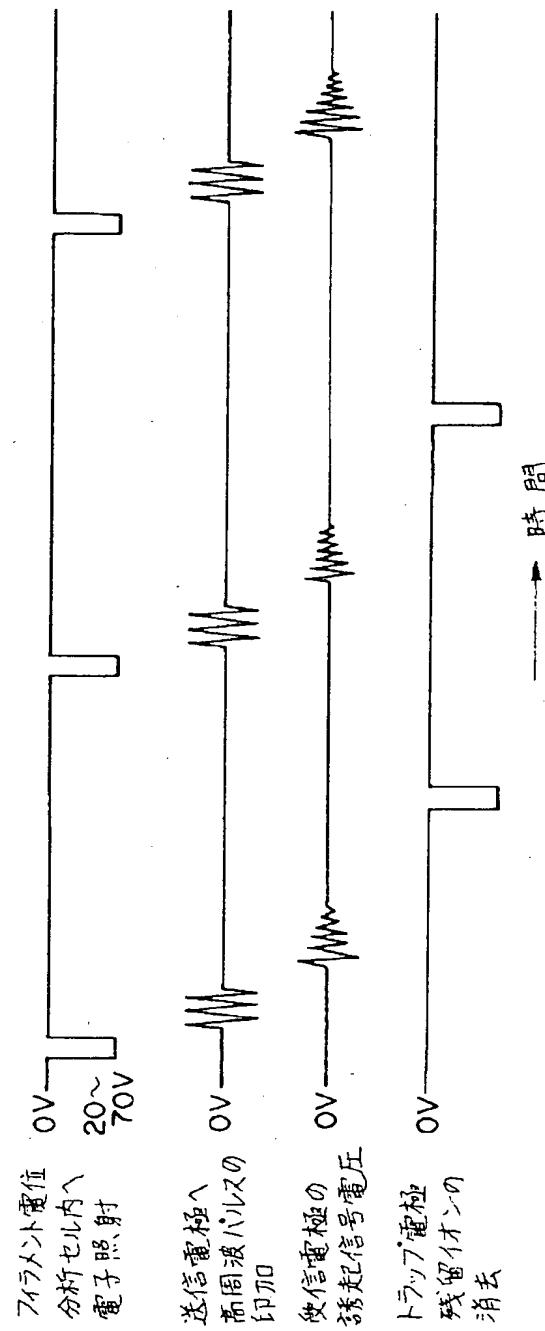
【図2】



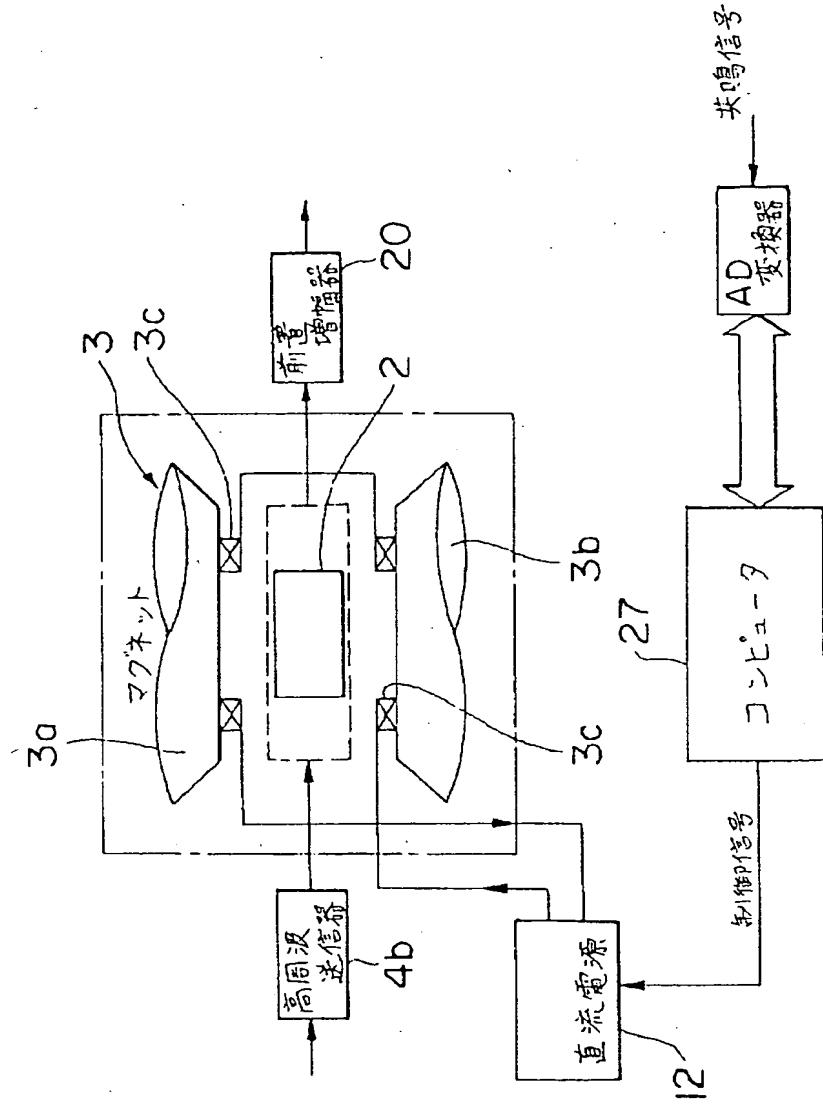
【図8】



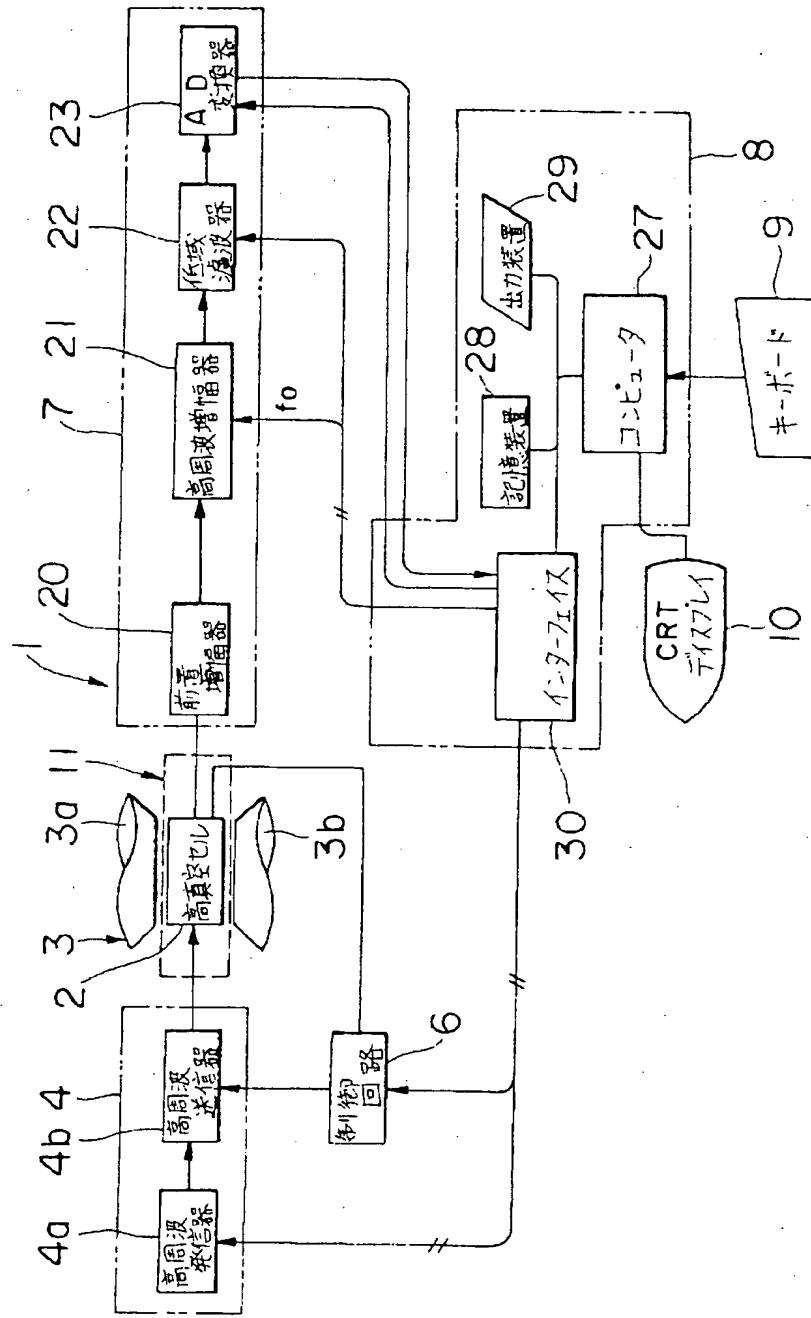
【図4】



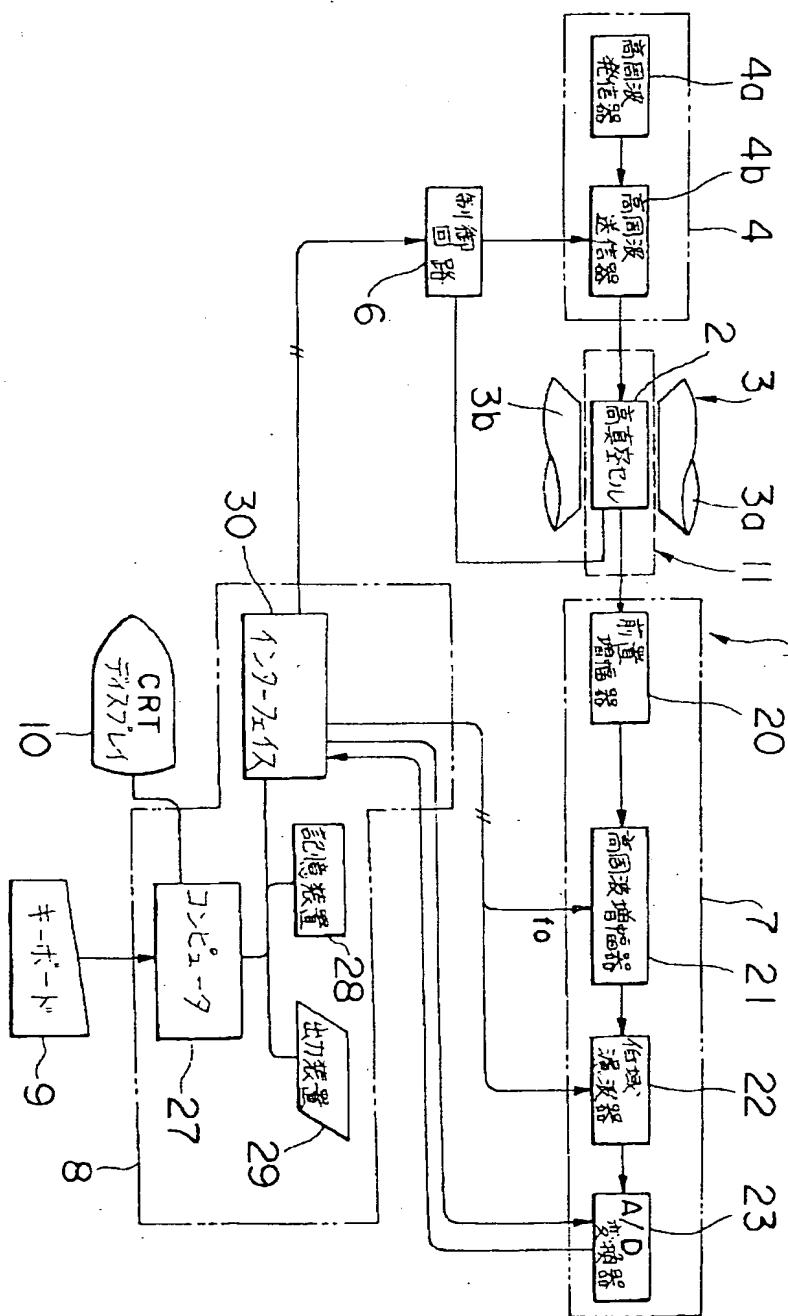
[図5]



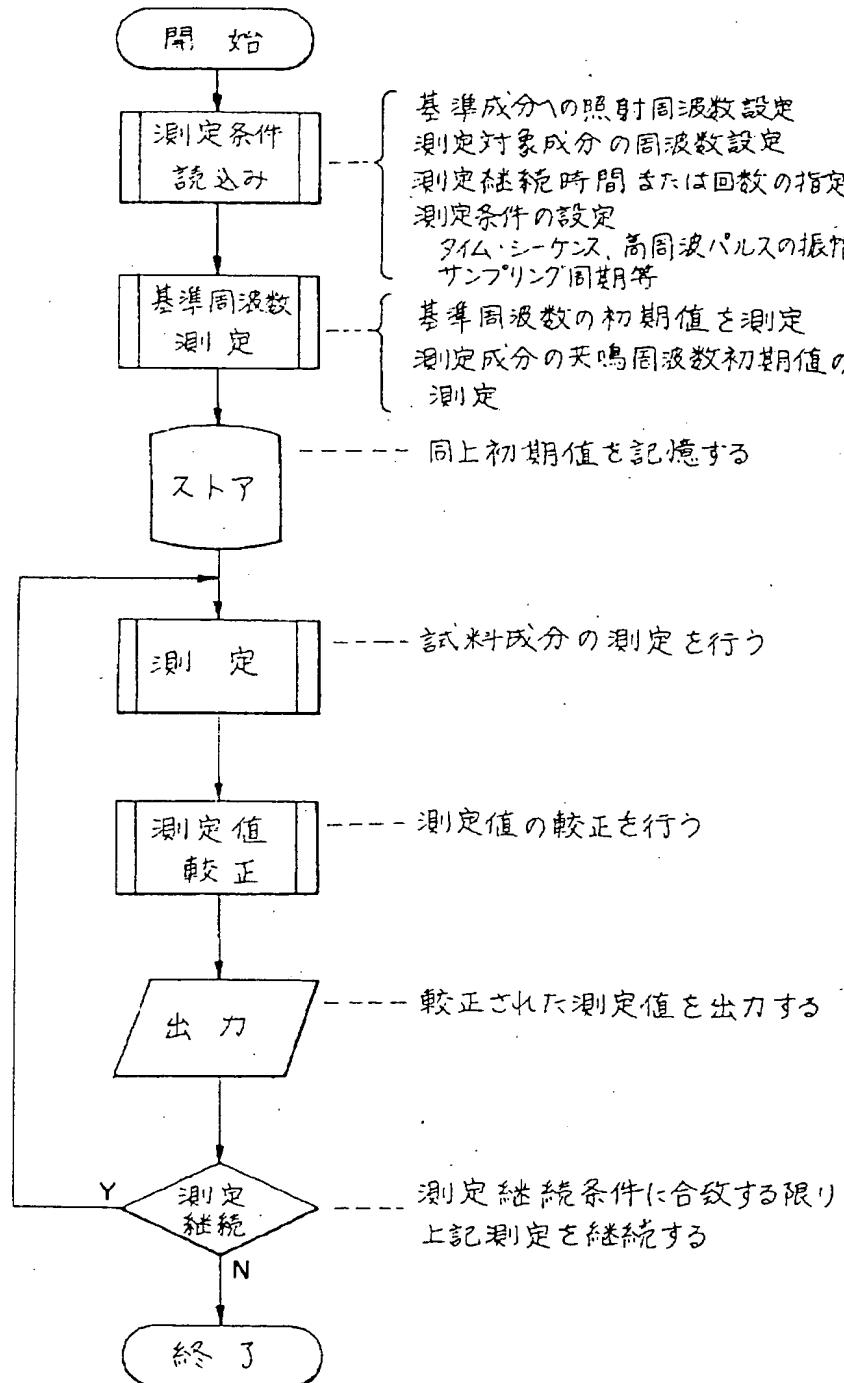
【図6】



[图 7]



【図9】



THIS PAGE BLANK (USPTO)